Diss. Freiburg i/Br.
1911
Fr. Schmidt

Über die Veränderung der Oberflächenspannung des Quecksilbers durch Metallzusatz.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde, vorgelegt der Hohen naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät der Albert-Ludwigs-Universität zu :: Freiburg im Breisgau von ::

Friedrich Schmidt
aus Karlsruhe.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg i. Br.
Caritas-Druckerei.
1911.

Dekan:
Geh. Hofrat Prof. Dr. Himstedt.

Referent:
Geh. Hofrat Prof. Dr. Himstedt.

Meinen Eltern.

Inhaltsangabe.

Seite

§ 1. Einleitung 1
§ 2. Methode und Versuchsanordnung 2
§ 3. Reinigen und Trocknen des Apparates, sowie Reinigen des Quecksilbers 5
§ 4. Einführung der Metalle in das Quecksilber 6
§ 5. Beschickung des Apparates *A* mit Quecksilber bzw. Amalgam 6
§ 6. Herstellung und photographische Aufnahme des Strahls 8
§ 7. Messen der Platten 9
§ 8. Bestimmung der Konzentration der Amalgame und des spezifischen Gewichts 11
§ 9. Berechnung der Oberflächenspannung 12
§ 10. Resultate 18
§ 11. Zusammenfassung der Resultate 39

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543126_0144

Über die Veränderung der Oberflächenspannung des Quecksilbers durch Metallzusatz.

§ 1.

Einleitung.

Die Oberflächenspannung des Quecksilbers ist von einer Reihe von Experimentatoren von verschiedener Größe gefunden worden. Nach einer Zusammenstellung von *Quincke*[1] schwankt diese Größe nach den zuverlässigsten Messungen zwischen 44 $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$ und 56 $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$, also um 12 $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$. Eine Erklärung für die Ursache dieser Abweichungen gab *Stöckle*[2]. In seiner Abhandlung: „Über die Oberflächenspannung des Quecksilbers" zeigte er, daß diese Größe bei konstanter Temperatur in einem Gase mit der Zeit veränderlich ist und daß diese Veränderung auf eine Kondensation der Gase auf der Oberfläche des Quecksilbers zurückgeführt werden kann. Die Verschiedenheit der von früheren Beobachtern angegebenen Werte ist nach dieser Auffassung dadurch bedingt, daß die Quecksilberoberfläche in verschiedenen Stadien der Kondensation untersucht war. Wie aus diesen Messungen von Stöckle hervorgeht, üben schon die geringsten Spuren von Gas auf die Oberflächenspannung einen Einfluß aus, und nur im Vakuum, bei völliger Abwesenheit einer Gasatmosphäre, allein in Berührung mit Quecksilberdampf ist der Wert für die Oberflächenspannung des Queksilbers ein unveränderlicher, und zwar beträgt derselbe 44,4 $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$.

[1] Wied. Ann. LXI, 277 f.

[2] Dissertation. Freiburg i. Br. 1898.

Die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung ist, zu ermitteln, welcher Art und wie groß die Veränderung ist, welche dieser von Stöckle gefundene konstante Wert erleidet, wenn wir im Quecksilber Metalle auflösen. Zur Untersuchung dieser Änderung wurde folgende Methode angewendet.

§. 2.
Methode und Versuchsanordnung.

Wir ließen Strahlen sowohl von Quecksilber als auch von Amalgam aus derselben Öffnung von elliptischem Querschnitt ausfließen. Die Oberfläche eines solchen Strahls unterliegt Änderungen, wie sie von Lord *Rayleigh*[1] beschrieben sind. Legen wir durch die Achse des Strahls und eine Achse der elliptischen Ausflußöffnung eine Ebene, so schneidet die Oberfläche des Strahls die Ebene in einer Wellenlinie, deren Wellenlänge unter sonst gleichen Bedingungen durch die Oberflächenspannung des ausfließenden Quecksilbers bzw. Amalgams bestimmt wird. Gemessen wurden die Länge dieser Welle und die Dimensionen des Strahls sowie die Ausflußzeiten gleicher Volumina und aus diesen Größen das Verhältnis der Oberflächenspannung von Quecksilber und Amalgam ermittelt. Zur Erzeugung des Strahls diente folgender Apparat *A*, dessen Form aus nebenstehender Fig. 1 ersichtlich ist.

Derselbe besteht aus einem System von Glasröhren und hat die Form eines Rechtsecks mit 50 cm und 8 cm Seitenlänge. An die Röhre *a*, die einen Durchmesser von 6 mm hat, ist unten als Ausflußöffnung *c* ein Stück einer flachgedrückten Thermometerröhre von elliptischem Querschnitt angeschmolzen. Der

[1] Proceedings of the Royal Society of London XXIX, 71—97.

große Durchmesser dieser elliptischen Ausflußöffnung beträgt 0,733 mm, der kleine 0,253 mm. Diese Mündung wurde durch eine Reihe von Vorversuchen aus einer Anzahl von Thermometerröhren als am besten dem Zweck entsprechend ausgesucht, wobei man darauf achtete, daß die gebildete Wellenfigur frei von jeglicher Unsymmetrie war, und dann in passender Länge abgeschnitten. Das Rohr *a*, an dem drei Querstriche *α*, *β*, *γ* als Marken in das Glas eingeätzt sind, ist bei *d* eingeschmolzen in die Röhre *e*, so daß es 6 cm in dieselbe hineinragt, und geht oben über in die Erweiterung *f*. Die parallel mit *a* laufende Röhre *b* mündet oben in die Röhre *g* und geht unten über in die Röhre *h*; *f* und *b* sind oben abgeschlossen durch die querlaufende Röhre *g*, ebenso wie *e* und *h* unten abgeschlossen sind durch die Röhre *i*. Die Röhre *b* trägt ungefähr in der Mitte den mit der Mündung nach oben gerichteten Trichter *k*. *e*, *h* und *g* besitzen je ein Ansatzrohr. Da der Apparat einige Male zerbrach, so kamen im Laufe der Untersuchung verschiedene Apparate zur Verwendung, deren Dimensionen von den angegebenen nicht wesentlich abwichen. Alle Apparate enthielten dieselbe Ausflußöffnung, welche bei allen Unfällen erhalten geblieben

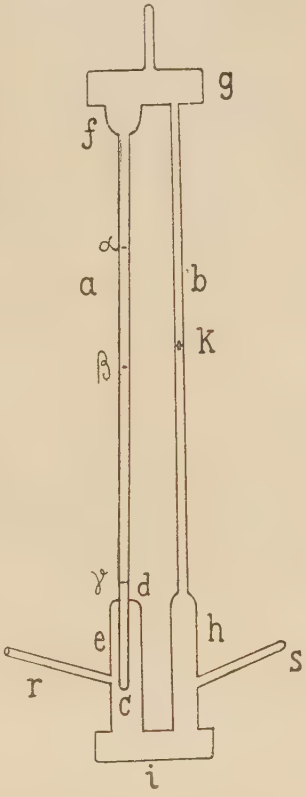


Fig. 1.

war, und in jedem derselben wurde das Verhältnis der Oberflächenspannung von Amalgam zu Quecksilber gemessen.

Der Apparat *A* wird mittels Schrauben und zwei Eisenblechstreifen in einem Korkfutter auf dem Brett *B* festgehalten (Tafel I). Die im Brett *B* eingesägte Öffnung *p* gestattet eine Beleuchtung der Marken bzw. der Ausflußöffnung. Das Brett *B* mit dem aufgeschraubten Apparat *A* ist in dem Punkt *P* auf der Achse *C* einer Fahrradnabe befestigt. Diese Nabe ist auf einem Gestell *E* aufgeschraubt, das aus zwei Balkenstücken von rechteckigem Querschnitt mit 6 cm und 12 cm Seitenlänge hergestellt ist, die mittels Schrauben und Winkeleisen in einem rechten Winkel zusammengefügt sind. Der eine Arm des Gestells ist in horizontaler Lage mit einer eisernen Schraubenzwinge *F* auf einem Stativ *G* festgeklemmt; das andere abwärts laufende Ende ruht auf einem stark gebauten Tisch, der auf einem von Erschütterungen fast freien Betonboden steht. An dem Brett *B* ist ein Metallstreifen von solcher Form angebracht, daß das freie Ende über dem horizontal liegenden Balken schleift. Derselbe besitzt eine Durchbohrung, durch welche ein Stift *S* in das in das Gestell *E* eingelassene Loch *T* eingeführt wird. Dadurch kommt das Brett *B* mit dem Apparat *A* und damit die Mündung *c* nach einer erfolgten Drehung um die Achse *C* immer wieder genau in dieselbe Stellung.

Beobachtet wird der Strahl mittels eines Mikroskops *K*, dessen Achse horizontal, und zwar senkrecht zur Achse der Röhre *a* und damit des ausfließenden Strahls gerichtet ist, wenn der Apparat *A* mit Hilfe des Stifts *S* festgestellt ist. Ein Vertikal- und ein Horizontalschlitten ermöglichen ein Verstellen des Mikroskops in beiden Richtungen. An Stelle des Okulars trägt dasselbe eine photographische Kamera *M*. Ein

Verschieben der Kassette ermöglicht es, auf einer Platte von der Größe 3 × 9 cm von dem ausfließenden Strahl sechs Aufnahmen nebeneinander zu machen. An dem Objektiv ist ein elektromagnetisch auslösbarer Momentverschluß *N* angebracht. Der den Elektromagneten erregende Strom wird von dem Stativ *O* aus durch den Druckknopf *V* betätigt. Die Beleuchtung der Ausflußöffnung und des aus derselben austretenden Strahls erfolgt durch eine tausendkerzige Nernstprojektionslampe *Q*. Zwischen dem Apparat *A* und der Lampe *Q* ist eine Konvexlinse *R* so aufgestellt, daß auf der vorderen Objektivlinse des Mikroskops ein reelles Bild von den Glühstäbchen der Lampe entworfen wird. Auf dem Stativ *O* steht ein Fernrohr *U*, durch das die in das Rohr eingeätzten Marken anvisiert werden.

§ 3.

Reinigen und Trocknen des Apparates, sowie Reinigen des Quecksilbers.

Der Glasapparat *A* wurde vor jeder Untersuchung mit Königswasser, dem einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt waren, ausgespült, dann durch längeres Durchsaugen eines Wasserstroms die Reste der Säure entfernt und schließlich mit destilliertem Wasser mehrmals nachgespült. Das Trocknen erfolgte durch Durchsaugen von trockener, warmer Luft.

Das Quecksilber, das zur Verwendung gelangte, wurde zur Entfernung vorhandener Verunreinigungen bei einer Temperatur von 70° mit konzentrierter Schwefelsäure, der einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt waren, gründlich durchgeschüttelt, mit Wasser ausgewaschen, durch Erhitzen auf 120° von Feuchtigkeit befreit und schließlich filtriert.

§ 4.

Einführung der Metalle in das Quecksilber.

Verwendet wurden die reinsten von Merck bezogenen Metalle. Die Lösung der Metalle geschah in dem luftleeren Apparat *A* selbst, nachdem dieser in der im § 5 noch zu beschreibenden Weise mit Quecksilber beschickt war. Die Schwermetalle wurden in Substanz eingebracht; von den zu untersuchenden Leichtmetallen dagegen stellte man zunächst konzentrierte Amalgame her, indem man das betreffende Metall mit Quecksilber unter Paraffinöl zusammenschmolz. Nur die Darstellung des *Li Hg* geschah im Vakuum, um die bei der Erhitzung des *Li* häufig eintretende Explosion zu vermeiden.

Fig. 2.

In eine Glasröhre (Fig. 2) wurde ein Porzellantiegel von 4 cm Höhe, in dem sich eine geringe Menge Quecksilber und einige Stückchen metallisches *Li* befanden, eingeschmolzen und die Glasröhre an die Quecksilber-Luftpumpe angeschmolzen und evakuiert. Während des Evakuierens wurde das *Li* mit dem Quecksilber durch Erhitzen auf die Schmelztemperatur des *Li* gebracht, und nach Abgabe einer beträchtlichen Gasmenge schmolzen *Li* und Quecksilber zusammen.

§ 5.

Beschickung des Apparates *A* mit Quecksilber bzw. Amalgam.

Der gereinigte und getrocknete Apparat *A* wurde mit dem Rohr *r* an die Luftpumpe angeschmolzen, und zwar so, daß er, wie aus nebenstehender Fig. 3 ersichtlich, die Vorlage eines mit dem gereinigten und

getrockneten Quecksilber gefüllten Destillierkolbens bildete, der durch die Röhrenleitung w mit der Luftpumpe in Verbindung stand, während durch die Röhre v das kondensierte Quecksilber nach dem Apparat A abfloß.

Sollte derselbe nur mit Quecksilber beschickt werden, so wurde nach dem Anschmelzen die Röhre s zugeschmolzen, dann evakuiert und Quecksilber durch Erhitzen aus dem Destillierkolben übergetrieben.

War der Apparat mit dem Amalgam eines Schwermetalls zu beschicken, so brachte man vor dem Zuschmelzen des Ansatzrohres s eine abgewogene Menge des betreffenden Metalls durch das Rohr s ein, und nachdem das Vakuum erreicht und Quecksilber überdestilliert war, wurde das Metall durch Erhitzen im Quecksilber gelöst. Zur Füllung mit dem Amalgam eines Leichtmetalls wurde die erforderliche Menge des unter Paraffinöl aufbewahrten konzentrierten Amalgams drei- bis viermal mit Petroläther gewaschen, um jede Spur Fett zu entfernen, mit Filtrierpapier getrocknet und durch die Röhre s eingebracht, hierauf die Ansatzröhre zugeschmolzen und das Quecksilber unter Evakuieren überdestilliert. War der Apparat nur mit Quecksilber beschickt, so wurde er nach beendigter Destillation abgeschmolzen. Enthielt der Apparat dagegen ein Metall oder konzentriertes Amalgam, so wurde, um dasselbe zur Lösung zu bringen, das überdestillierte

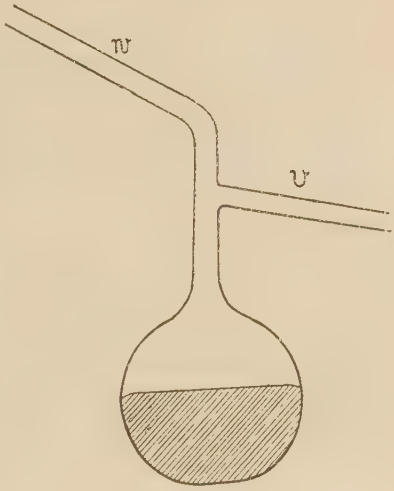


Fig. 3.

Quecksilber, während noch evakuiert wurde, zum Sieden erhitzt, wobei auch die in dem Metall aufgelösten Gase, deren Anwesenheit sich durch Drucksteigerung bemerkbar machte, entfernt werden und schließlich abgeschmolzen. Bei jeder Untersuchung betrug der erreichte Enddruck 0,0004 mm Quecksilber.

§ 6.

Herstellung und photographische Aufnahme des Strahls.

Der mit Quecksilber bzw. Amalgam beschickte Apparat A wurde auf dem Brett B aufgeschraubt und dieses so um die Achse C gedreht, daß das Quecksilber bzw. Amalgam von i durch den Trichter k, in dem etwaige auf der Oberfläche schwimmende Oxydspuren zurückblieben, nach a gelangte und durch die elliptische Öffnung c in einem schwingenden Strahl ausfloß, auf dessen zusammenhängenden Teile vier Wellenbäuche und Knoten erkennbar waren. Das Messen der Oberflächenspannung geschah so an einer im Vakuum stets frisch gebildeten Oberfläche. Nach Einfügen des Stiftes S wurde das Bild des auf der Visierscheibe mit der Lupe eingestellten Strahles photographiert. Die Festigkeit des Apparates war eine solche, daß durch die Benutzung die scharfe Einstellung keine Änderung erfuhr. Der Momentverschluß wurde betätigt in dem Augenblick, in dem der durch das Fernrohr anvisierte Quecksilber- bzw. Amalgammeniskus die obere Marke α passierte, und gleichzeitig eine Stoppuhr in Gang gesetzt und die Zeit gemessen, die der Meniskus brauchte, um von α nach γ zu gelangen. Bei der folgenden Aufnahme wurde der Momentverschluß ausgelöst, wenn der Meniskus β erreichte, und die Zeit bestimmt, die verfloß, während er sich von

β nach γ bewegte. Auf diese Weise erhielten wir jeweils für Quecksilber und jedes untersuchte Amalgam zwei Reihen von Strahlenbildern von verschiedener Wellenlänge nebst den zugehörigen Ausflußzeiten, d. h. den Zeiten, die der Meniskus brauchte, um vom α bzw. β nach γ zu gelangen. Die Anzahl der aufgenommenen Bilder schwankt bei den einzelnen Versuchsreihen zwischen 30 und 36, die auf 5 bzw. 6 Platten verteilt sind.

Um die wirklichen Dimensionen des Strahls ermitteln zu können, wurde zur Bestimmung der Vergrößerung eine Thermometerskala photographiert und diese selbst und ihr Bild mit einem Meßmikroskop ausgemessen. Die Vergrößerung ergab sich zu 3,567.

§ 7.

Messen der Platten.

Die Wellenfigur zeichnete sich auf dem Negativ ab als helles Bild auf schwarzem Grund, und zwar waren von jedem untersuchten Strahl die beiden ersten,

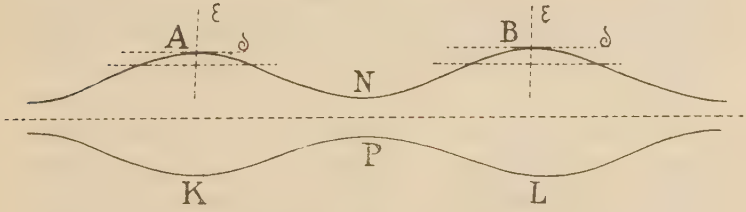


Fig. 4.

der Ausflußöffnung zunächst entstandenen Wellenbäuche nebst dem dazwischen liegenden Knoten auf der photographischen Platte festgehalten.

Die Bestimmung der Dimensionen des Strahls erfolgte durch Ausmessen des Negativs mit Hilfe eines

Zeißschen Meßmikroskops. Um den Abstand der beiden Wellenbäuche zu ermitteln, wurde das Negativ so auf dem Objektivtisch festgeklemmt, daß der Faden δ des im Okular angebrachten Fadenkreuzes eine Tangente an die beiden Wellenbäuche bildete. Durch eine geringe Verschiebung des Objekttisches erreichte man, daß der tangierende Faden um einen geringen Betrag in die helle Wellenfigur hineinrückte und nach Ausweis der Fig. 4 zwei kleine Segmente an den Stellen der größten Amplitude abschnitt. Gemessen wurde der Abstand der Mitten der Sehnen dieser Segmente, indem man den zum tangierenden Faden senkrechten durch Schätzung auf diese Mitte einstellte. Die Bilder der längsten bei unsern Untersuchungen erhaltenen Wellen wiesen eine Wellenlänge von 12,525 mm auf, die der kürzesten eine solche von 7,771 mm. Zur Messung der Durchmesser der Bäuche und Knoten wurde der Faden ε des Kreuzes als Tangente in den Punkten *A* und *B* angelegt und die Entfernungen *BL*, *NP* und *AK* gemessen.

Die Ausmessung ergab, daß bei allen Strahlen, d. h. für die kurzen und die langen Wellen, der Durchmesser *AK* des ersten, der Ausflußöffnung zunächst liegenden Wellenbauches den Wert 2,276 mm hatte und der Durchmesser *BL* des folgenden Wellenbauches den Wert 2,157 mm besaß, also um 0,119 mm kleiner war, während der Durchmesser des Knotens 1,022 mm betrug. Die Richtung, in der gemessen wurde, ist daher nicht genau zusammenfallend mit der Achsenrichtung der Strahlenfigur, vielmehr wäre die gemessene Entfernung der beiden Mittelpunkte der Segmente noch zu multiplizieren gewesen mit dem *cos* des Winkels, den der tangierende Faden mit der Achse der Wellenfigur bildet. Die Berechnung ergab für diesen Winkel im ungünstigsten Fall einen Maximalbetrag von 23′, und daraus folgte, daß der Unterschied zwischen der

gemessenen Entfernung und der wirklich zu messenden Wellenlänge unterhalb 0,0001 mm lag, während die Ablesung mit dem Mikroskop nur bis auf 0,001 mm möglich war und die Genauigkeit der Einstellung höchstens 0,03 betrug, so daß die gemessene Größe für die Wellenlänge gesetzt werden durfte. Da die vom Fadenkreuz in der Wellenfigur gebildeten Sehnen etwas gegen die Achse geneigt waren, war die Mitte, auf die wir jeweils das Fadenkreuz einstellten, um einen Betrag verschoben gegen den Ort der größten Amplitude. Eine Berechnung dieses Betrages ergab, daß derselbe in allen Fällen kleiner war als 0,0001 mm, so daß wir diese Korrektion ebenfalls vernachlässigen durften.

Alle Messungen erfolgten in beiden Bewegungsrichtungen der Schrauben, und das Mittel aus beiden Ablesungen wurde der weiteren Rechnung zugrunde gelegt.

§ 8.

Bestimmung der Konzentration der Amalgame und des spezifischen Gewichts.

War der Apparat mit dem Amalgam eines Schwermetalls beschickt gewesen, so wurde nach dem Öffnen des Apparates der Inhalt gewogen und aus dem Gewicht des Amalgams und aus dem, des in den Apparat *A* eingebrachten Metalles die Konzentration bestimmt.

Befand sich in dem Apparat *A* das Amalgam eines Leichtmetalls, so brachte man den Inhalt in einen auf der Wage tarierten Kolben, in dem sich eine abgemessene Menge *n*/20 *HCl* befand und wog. Das im Quecksilber gelöste Leichtmetall war nach vierundzwanzigstündiger Dauer extrahiert, und durch Zurücktitrieren der überschüssigen *HCl* mit *n*/20 *Ba (OH)*$_2$ wurde der Prozentgehalt bestimmt. Zur Berechnung wurden für *Zn*- und *Cd*-Amalgame die von *Richards*

und *Forbes*[1], für *Tl* und *Sn* die von *Richards* und *Wilson*[2] und für *Pb*-Amalgame die von *Richards* und *Garrod-Thomas*[3] auf experimentellem Wege gefundenen bzw. die aus diesen angegebenen Werten durch Interpolation bestimmten spezifischen Gewichte verwendet.

Die Berechnung der spezifischen Gewichte der übrigen Amalgame erfolgte unter der Voraussetzung, daß sich das spezifische Volumen des Amalgams additiv zusammensetzt aus den spezifischen Volumina der Komponenten.

§ 9.

Berechnung der Oberflächenspannung.

Zur Berechnung des Verhältnisses der Oberflächenspannung von Amalgam und Quecksilber dienten die von *Bohr*[4] entwickelten Formeln, welche weitergehend als die von Lord *Rayleigh*[5] gegebenen Ausdrücke eine Beziehung zwischen der Oberflächenspannung, der Länge und Amplitude der auf dem Strahl auftretenden Wellen, der Viskosität der ausfließenden Flüssigkeit und der Ausflußgeschwindigkeit liefern.

Es sei:

T = Oberflächenspannung;
ϱ = spez. Gewicht der ausfließenden Flüssigkeit;
λ = Wellenlänge des schwingenden Strahls;
$k = \frac{2\pi}{\lambda}$;
c = Ausflußgeschwindigkeit;
μ = Viskosität;

[1] Zeitschrift für physikalische Chemie (1907) S. 694 f.
[2] Ebd. (1910) S. 141. [3] Ebd. S. 129.
[4] Philosophical Transactions of the Royal Society of London CCIX, 281—317.
[5] Proceedings of the Royal Society of London XXIX, 71—97.

a = mittlerer Radius des Strahls;
b = eine Größe, welche durch Gleichung (7) erhalten wird;

dann ist nach Bohr für eine Flüssigkeit, die im luftleeren Raum aus einer elliptischen Ausflußöffnung in horizontaler Richtung ausfließt:

$$(1) \qquad T = \frac{\varrho\, k^3 a^3 c^2 J_2(i\,a\,k)}{(3 + a^2 k^2)\, i\, a\, k\, J'_2(i\,a\,k)} \times \left[1 + 2\left(\frac{2\mu}{\varrho\, c\, a^2 k}\right)^{\frac{3}{2}} + 3\left(\frac{2\mu}{\varrho\, c\, a^2 k}\right)^2\right]\left[1 + \frac{37}{24}\,\frac{b^2}{a^2}\right]$$

Benutzt man die Beziehung[1]:

$$(2) \qquad \frac{x\, J'_n(x)}{J_n(x)} = n\left\{1 - \frac{x^2}{2n(n+1)} - \frac{x^4}{2n^3(n+1)^2(n+2)} \cdots\right\}$$

so wird:

$$(3) \qquad T = \frac{\varrho^2 k^2 c^2 a^3 \left\{1 + 2\left(\frac{2\mu}{\varrho\, c\, a^2 k^2}\right)^{\frac{3}{2}} + 3\left(\frac{2\mu}{\varrho\, c\, a^2 k^2}\right)^2\right\}\left\{1 + \frac{37}{24}\left(\frac{b}{a}\right)^2\right\}}{(3 + a^2 k^2)\; 2\left\{1 + \frac{k^2 a^2}{3 \cdot 4} - \frac{k^4 a^4}{4 \cdot 9 \cdot 16} \cdots\right\}}$$

und setzt man $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ in die Rechnung ein:

$$(4) \qquad T = \frac{\frac{4\pi^2}{\lambda^2} c^2 \varrho^2 a^3 \left\{1 + 2\left(\frac{2\mu}{\varrho\, c\, a^2 k^2}\right)^{\frac{3}{2}} + 3\left(\frac{2\mu}{\varrho\, c\, a^2 k^2}\right)^2\right\}\left\{1 + \frac{37}{24}\left(\frac{b}{a}\right)^2\right\}}{\left(3 + \frac{a^2 4\pi^2}{\lambda^2}\right) 2\left\{1 + \frac{1}{12}\,\frac{a^2}{\lambda^2} 4\pi^2 - \frac{1}{576}\left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 4\pi^2\right\}}$$

[1] *N. Bohr,* Philosophical Transactions of the Royal Society of London CCIX, 281—317.

so erhalten wir nach Ausführung der Multiplikation im Nenner:

$$(5)\qquad T = \frac{\frac{4\pi^2}{\lambda^2} c^2 \varrho^2 a^3 \left\{1+2\left(\frac{2\mu}{\varrho c a^2 k^2}\right)^{\frac{3}{2}}+3\left(\frac{2\mu}{\varrho c a^2 k^2}\right)^{2}\right\}\left\{1+\frac{37}{24}\left(\frac{b}{a}\right)^2\right\}}{2\left\{3+\frac{5}{4}\left(\frac{a}{\lambda}2\pi\right)^2+\frac{5}{64}\left(\frac{a}{\lambda}2\pi\right)^4\right\}}$$

Im folgenden bezieht sich der Index 1 auf den Amalgamstrahl, der Index 2 auf den Quecksilberstrahl. Beide Strahlen sind photographiert bei derselben Stellung der Quecksilber- bzw. der Amalgamoberfläche, d. h. wenn der Meniskus sich an der oberen Marke α oder an der unteren Marke β befand. An Stelle des Verhältnisses der Geschwindigkeiten $\frac{c_1}{c_2}$ setzt man in diesem Falle $\frac{t_2}{t_1}$, wo t_2 bzw. t_1 die Entleerungszeiten desselben Volumens Quecksilber bzw. Amalgam durch die Ausflußöffnung bedeuten.

Das Verhältnis der Oberflächenspannungen auf beiden Strahlen ist:

$$(6)\qquad \frac{T_1}{T_2} = \underbrace{\frac{\lambda_2^2 t_2 \varrho_1}{\lambda_1^2 t_1 \varrho_2}}_{\text{I}} \underbrace{\frac{a_1^3}{a_2^3}}_{\text{II}} \times$$

$$\times \underbrace{\frac{\left\{1+2\left(\frac{2\mu_1}{\varrho_1 c_1 a_1}\frac{2\pi a_1}{\lambda_1}\right)^{\frac{3}{2}}+3\left(\frac{2\mu_1}{\varrho_1 c_1 a_1}\frac{2\pi a_1}{\lambda_1}\right)^{2}\right\}}{\left\{1+2\left(\frac{2\mu_2}{\varrho_2 c_2 a_2}\frac{2\pi a_2}{\lambda_2}\right)^{\frac{3}{2}}+3\left(\frac{2\mu_2}{\varrho_2 c_2 a_2}\frac{2\pi a_2}{\lambda_2}\right)^{2}\right\}}}_{\text{III}} \times$$

$$\times \underbrace{\frac{3+\frac{5}{4}\left(\frac{a_2}{\lambda_2}2\pi\right)^2+\frac{5}{64}\left(\frac{a_2}{\lambda_2}2\pi\right)^4}{3+\frac{5}{4}\left(\frac{a_1}{\lambda_1}2\pi\right)^2+\frac{5}{64}\left(\frac{a_1}{\lambda_1}2\pi\right)^4}}_{\text{IV}} \times \qquad (7)\quad \times \underbrace{\frac{1+\frac{37}{24}\left(\frac{b_1}{a_1}\right)^2}{1+\frac{37}{24}\left(\frac{b_2}{a_2}\right)^2}}_{\text{V}}$$

Hierbei ist $\frac{a}{b} = \frac{r_{ma} - r_{mi}}{r_{ma} + r_{mi}}$, wo $2r_{ma}$ das arithmetische Mittel aus den Durchmessern $2r_{ma}'$ und $2r_{ma}''$ zweier der beiden der Ausflußöffnung zunächst liegenden Bäuche ist, die dem Knoten vom Durmesser $2r_{mi}$ benachbart sind.

Ferner ist:

$$a = \frac{1}{2}\left(r_{ma} + r_{mi}\right)\left\{1 - \frac{1}{6}\left(\frac{b}{a}\right)^2\right\} \tag{8}$$

Dieser Ausdruck ist für einen horizontal ausfließenden Strahl gültig und ist nicht ohne weiteres auf einen vertikal ausfließenden Strahl anwendbar, da er voraussetzt, daß die Geschwindigkeit des Strahls in allen Punkten die nämliche ist, was nur bei einem horizontalen Strahl der Fall ist, während für einen vertikalen Strahl die Geschwindigkeit vermöge der Beschleunigung der Schwere mit der größeren Entfernung von der Ausflußöffnung im selben Strahl zunimmt. Es wurde daher eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen die Ausflußröhre a so umgebogen war, daß der Strahl in Form einer schwach gekrümmten Parabel in horizontaler Richtung zum Ausfluß gelangte. Dabei stellte es sich aber heraus, daß die obere und die untere Kontur des Bildes auf dem photographischen Negativ infolge der parabolischen Krümmung des Strahls gegeneinander verschoben waren, so daß die Verbindungslinie der Orte der größten Amplitude sowie die der Orte der kleinsten Amplitude nicht senkrecht zur Achse stand. Dadurch war das Strahlenbild merklich unsymmetrisch geworden, und diese Unsymmetrie erschwerte die Ausmessung. Da es unmöglich war, Strahlen von

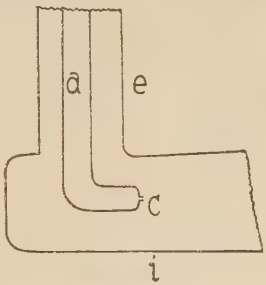


Fig. 5.

solcher Länge herzustellen, daß sich diese Unsymmetrie im Bilde nicht bemerkbar machte, benutzte ich den in § 5 beschriebenen Apparat. In diesem war dieselbe elliptische Ausflußöffnung, welche zur Herstellung des horizontalen Strahles gedient hatte, so an die Ausflußröhre *a* angeschmolzen (Fig. 6), daß das Quecksilber bzw. Amalgam in einem vertikalen Strahl ausfloß.

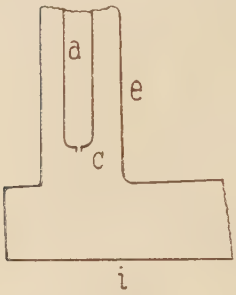


Fig. 6.

Ein Ausmessen der Wellenbilder sowohl des horizontalen, als auch des vertikalen Strahls ergab, daß die größten Durchmesser des horizontalen Strahls mit den größten und die kleinsten Durchmesser mit den kleinsten Durchmessern des vertikalen Strahls identisch waren.

Es wurde das Verhältnis der Oberflächenspannung aus den durch Beobachtungen an einem horizontalen Strahl gefundenen Daten berechnet. Für dasselbe Amalgam von derselben Konzentration wurde dieses Verhältnis aus den am vertikalen Strahl gemachten Beobachtungen durch Rechnung bestimmt, und es stellte sich heraus, daß wir nach Berücksichtigung der Glieder II, III, IV und V in beiden Fällen denselben Wert erhielten. Diese Probe wurde gemacht für Amalgame, welche die längsten, und für solche, welche die kürzesten Wellen lieferten, und die erhaltenen Resultate führten immer zu dem gleichen Ergebnis. Es war also ein die Grenze der Beobachtungsfehler überschreitender Einfluß der zunehmenden Geschwindigkeit bei der von uns benutzten Versuchsanordnung nicht bemerkbar, und es wurden bei unserer Untersuchung sämtliche Resultate aus den durch Beobachtung an vertikal austretenden Strahlen gefundenen Daten unter Benutzung der Glieder I und IV berechnet.

Beim Ausmessen der Dimensionen der Strahlbilder ergab sich, daß die Größen $r_{ma'}$, $r_{ma''}$ und r_{mi} bei allen Strahlen dieselben sind. Es ist daher $\frac{b_1}{a_1} = \frac{b_2}{a_2}$ und infolgedessen auch $a_1 = a_2$, so daß in unserer Formel für alle Strahlen, Amalgam- und Quecksilberstrahlen, das Glied II = 1 wird, ebenso wie das letzte Glied V den Wert 1 annimmt.

Um den Einfluß des Gliedes III schätzen zu können, wurden die Ausflußgeschwindigkeiten von Quecksilber und Amalgam berechnet nach dem Torricellischen Gesetz, indem wir $c_1 = c_2 = \sqrt{2gh}$ setzten, wobei g die Schwerebeschleunigung bedeutet und h die vertikale Höhe des Meniskus über der Ausflußöffnung. Daß diese Ausflußgeschwindigkeiten c_1 und c_2 sehr nahe einander gleich sind, folgt aus der Tatsache, daß für Quecksilber und alle Amalgame die Entleerungszeiten gleicher Volumina nur um Bruchteile einer Sekunde voneinander abweichen. Für die Ausflußgeschwindigkeit erhielten wir nach dem Torricellischen Gesetz bei der Entstehung der langen Wellen 230,3 $\frac{\text{cm}}{\text{sec.}}$, bei der Entstehung der kurzen Wellen 210,0 $\frac{\text{cm}}{\text{sec.}}$.

Um den Einfluß festzustellen, den die Viskosität des Quecksilbers und der Amalgame auf das zu berechnende Verhältnis der Oberflächenspannungen ausübt, setzte man im Zähler für μ_1 die Viskosität von *Zn Hg* ein[1], und zwar wurde dieser Wert gewählt, weil von sämtlichen untersuchten Metallen der Zusatz von *Zn* zum Quecksilber die größte Veränderung in der Vis-

[1] Die Kenntnis dieser Daten verdanke ich der freundlichen Mitteilung des Herrn Kinast aus einer demnächst zu veröffentlichenden Untersuchung über die Viskosität der Amalgame, die Herr Kinast im hiesigen physikalisch-chemischen Institut ausgeführt hat.

kosität des Quecksilbers verursacht und diese Größe um 10% vermehrt.

Unter den gemachten Voraussetzungen erhalten wir für dieses Glied III, wenn wir dem Quecksilber *Zn* zugesetzt hatten, also im ungünstigsten Fall 1,000007. Setzen wir für dasselbe Amalgam in diesem Glied für die Ausflußgeschwindigkeit z. B. die Hälfte des nach dem Torricellischen Gesetze berechneten Wertes ein, so erhalten wir für dieses Glied den Wert 1,00002. Da sich dieses Glied für alle übrigen Amalgame noch mehr dem Wert 1 nähert, so dürfen wir auch diesen Faktor vernachlässigen.

Wir erhalten demnach zur Berechnung unserer Werte die Formel:

$$(9)\quad \frac{T_1}{T_2} = \frac{\lambda_2^2 t_2^2 \varrho_1}{\lambda_1^2 t_1^2 \varrho_2} \times \frac{3 + \frac{5}{4}\left(\frac{a_2}{\lambda_2} 2\pi\right)^2 + \frac{5}{64}\left(\frac{a_2}{\lambda_2} 2\pi\right)^4}{3 + \frac{5}{4}\left(\frac{a_1}{\lambda_1} 2\pi\right)^2 + \frac{5}{64}\left(\frac{a_1}{\lambda_1} 2\pi\right)^4}$$

wobei für alle Strahlen $a_1 = a_2 = 0{,}02218$ ist und in der für T_2 der von Stöckle gefundene Wert 44,4 $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$ eingesetzt wurde.

§ 10.

Resultate.

Untersucht wurde die Veränderung, welche die Oberflächenspannung des Quecksilbers im Vakuum erleidet, wenn demselben eines der Metalle *Zn, Cd, Tl, Au, Sn Pb, Ca, Ba, Sr, Li, Na, K, Rb, Cs* zugesetzt wird.

Es möge hier nun zunächst je ein Beispiel für die Messung und Berechnung der Oberflächenspannung des Amalgams eines Schwermetalls und eines Leichtmetalls folgen.

Es bedeuten in den Tabellen I und II, sowie in den Tabellen III bis XVI:

C = Konzentration in %,
s = spezifisches Gewicht,
t_l = Ausflußzeit in Sekunden,
λ_l = Wellenlänge der auf dem Negativ ausgemessenen Wellenfigur in mm,
λ'_l = Wellenlänge des ausfließenden Strahls in cm,
} lange Welle,

T_l = Oberflächenspannung in $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$, aus den für die lange Welle gefundenen Daten berechnet,

t_k = Ausflußzeit in Sekunden,
λ_k = Wellenlänge der auf dem Negativ ausgemessenen Wellenfigur in mm,
λ'_k = Wellenlänge des ausfließenden Strahls in cm,
} kurze Welle,

T_k = Oberflächenspannung in $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$, aus den für die kurze Welle gefundenen Daten berechnet;

T = Mittelwert der berechneten Oberflächenspannungen in $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$,

T' = Oberflächenspannung in $\frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$.

Die erste Zeile enthält die Daten für das Amalgam, die zweite Zeile die entsprechenden für Quecksilber geltenden Daten, auf welche die Amalgamwerte bezogen wurden. In den Tabellen I bis XVI sind alle über die Wellenlänge und Ausflußzeit mitgeteilten Zahlen für das Amalgam die Mittelwerte aus 15 Einzelmessungen, für Quecksilber die Mittelwerte aus 30 oder 45 Einzelmessungen.

Untersuchung 12.

TlHg.

Tabelle I.

C	s	t_l	λ_l	λ'_l	T_l	t_k	λ_k	λ'_k	T_k	T	T'
0,49	13,533	25,06	10,268	0,2879	46,14	20,09	8,769	0,2458	46,15	46,20	453,1
—	13,551	24,87	10,569	0,2369	44,4	19,88	9,078	0,2545	44,4	44,4	435,5

Im Quecksilber gelöste Menge *Tl* 1,157 gr.

Vorhandene Menge Amalgam 236,15 gr.

Oberflächenspannung des 0,490 prozentigen *TlHg* 46,20 $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$.

Untersuchung 40.

Rb Hg.

Tabelle II.

C	s	t_l	λ_l	λ'_l	T_l	t_k	λ_k	λ'_k	T_k	T	T'
0,00778	13,543	24,70	11,639	0,3263	37,7	19,63	10,120	0,2837	37,5	37,6	368,8
—	13,551	24,87	10,569	0,2963	44,4	19,88	9,078	0,2545	44,4	44,4	435,5

Vorhandene Menge *Rb Hg*: 296,35 gr.

Zum Extrahieren des *Rb* verwendete Menge *n*/20 *HCl*: 50 cm³.

Zum Zurücktitrieren erforderliche Menge *n*/20 *Ba* $(OH)_2$: 44,6 cm³.

Neutralisierte Menge *n*/20 *HCl*: 5,4 cm³ = 0,27 cm³ *nHCl*.

Äquivalente Menge *Rb* = 0,0231 gr.

Oberflächenspannung des 0,00778 prozentigen *Rb Hg*: 37,6 $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$.

Die Tabellen III—XVI geben sämtliche Resultate der Messungen wieder.

Tabelle III.

Pb Hg.

C	s	t_l sec.	λ_l mm	λ'_l cm	$T_l \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	t_k sec.	λ_k mm	λ'_k cm	$T_k \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T' \frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$
0,226	13,542	24,70	10,464	0,29340	43,5	19,98	9,296	0,26062	43,1	43,3	424,7
—	13,551	25,02	10,203	0,28604	44,4	20,19	9,038	0,25338	44,4	44,4	435,5
0,936	13,537	25,03	10,822	0,30340	42,0	20,08	9,523	0,26698	42,7	42,4	415,9
—	13,551	24,93	10,573	0,29640	44.4	19,97	9,379	0,26290	44,4	44,4	435.5
1,41	13,532	25,62	10,153	0,28463	41,8	20,72	9,044	0,25355	42,30	42,30	414,9
—	13,551	25,02	10,203	0,28604	44,4	20,19	9,038	0,25338	44,4	44,4	435,5

Tabelle IV.

Cd Hg.

C	s	t_l sec.	λ_l mm	λ'_l cm	$T_l \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	t_k sec.	λ_k mm	λ'_k cm	$T_k \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T' \frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$
0,559	13,523	25,45	9,894	0,27738	44,8	20,83	8,654	0,24262	45,00	44,9	440.4
—	13,551	25,02	10,203	0,28604	44,4	20,19	9,038	0,25338	44,4	44,4	435.5
1,204	13,476	25,20	9,924	0,27822	45,8	20,39	8,838	0,24777	45,1	45,5	446,3
—	13,551	25,02	10,203	0,28604	44,4	20,19	9,038	0,25338	44,4	44,4	435,5
2,376	13,406	25,12	9,927	0,27836	45,7	20,33	8,792	0,24648	45,4	45,6	447,2
—	13,551	25,02	10,203	0,28604	44,4	20,19	9,038	0,25338	44,4	44,4	435.5

Tabelle V. *Au Hg.*

C	s	t_l sec.	λ_l mm	λ'_l cm	$T_l \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	t_k sec.	λ_k mm	λ'_k cm	$T_k \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T' \frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$
0,0153	13,552	24,86	10,565	0,29620	44,5	19,88	9,077	0,2543	44,4	44,4	435,5
—	13,551	24,87	10,569	0,29630	44,4	19,88	9,078	0,2545	44,4	44,4	435,5
0,0838	13,552	24,98	10,649	0,29855	43,4	19,98	9,176	0,2571	43,2	43,3	424,7
—	13,551	24,87	10,569	0,29630	44,1	19,88	9,078	0,2545	44,4	44,4	435,5
0,122	13,555	24,92	10,685	0,29956	43.4	19,91	9,196	0,2576	43,3	43,3	424,7
–	13,551	24.87	10,569	0,29630	44,4	19,88	9,078	0,2545	44,4	44,4	435,5

Tabelle VI. *Tl Hg.*

C	s	t_l sec.	λ_l mm	λ'_l cm	$T_l \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	t_k sec.	λ_k mm	λ'_k cm	$T_k \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T' \frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$
0,0238	13,543	24,83	10,550	0,2958	44,7	19,85	9,059	0,2540	44,7	44,7	438,4
–	13,551	24,87	10,569	0,2963	44,4	19,88	9,078	0,2545	44,4	44,4	435,5
0,0986	13,541	25,06	10,274	0,28803	44.10	20,12	8,784	0,2463	45,90	46,0	451,2
—	13,551	24,87	10,569	0,2963	44,4	19,88	9,078	0,2545	44,4	44,4	435,5
0,490	13,533	25,06	10,268	0,2879	46,14	20,09	8,769	0,2458	46,15	46,2	453,1
—	13,551	24,87	10,569	0,2963	44,4	19,88	9,078	0,2545	44,4	44,4	435,5

Tabelle VII.

Zn Hg.

C	s	t_l sec.	λ_l mm	λ'_l cm	$T_l \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	t_k sec.	λ_k mm	λ'_k cm	$T_k \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T \frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$
0,661	13,491	25,17	10,097	0,28307	44,7	20,39	8,916	0,24996	44,3	44,5	437,4
	13,551	25,02	10,203	0,28604	44,4	20,19	9,038	0,25338	44,4	44,4	435,5
1,221	13,433	25,07	10,104	0,28326	45,10	20,65	8,837	0,24773	44,8	44,9	440,4
—	13,551	25,02	10,203	0,28604	44,4	20,19	9,038	0,25338	44,4	44,4	435,5
1,750	13,385	25,2	9,942	0,27872	45,2	20,50	8,808	0,24693	44,6	44,9	440,4
—	13,551	25,02	10,203	0,28604	44,4	20,19	9,038	0,25338	44,4	44,4	435,5

Tabelle VIII.

Sn Hg.

C	s	t_l sec.	λ_l mm	λ'_l cm	$T_l \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	t_k sec.	λ_k mm	λ'_k cm	$T_k \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T \frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$
0,176	13,530	25,00	10,204	0,28567	44,3	20,15	9,018	0,25282	44,6	44,4	435,5
—	13,551	25,02	10,203	0,28604	44,4	20,19	9,038	0,25338	44,4	44,4	435,5
0,412	13,513	25,11	10,894	0,30142	43,1	20,15	9,605	0,26928	43,6	43,4	425,7
—	13,551	25,09	10,729	0,30079	44,4	20,17	9,507	0,26653	44,4	44,4	435,5
0,868	13,470	25,02	10,315	0,28918	43,3	20,20	9,095	0,2550	43,60	43,4	425,7
—	13,551	25,02	10,203	0,28604	44,4	20,19	9,038	0,25338	44,4	44,4	435,5

Tabelle IX.

LiHg.

C	s	t_l sec.	λ_l mm	λ'_l cm	$T_l \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	t_k sec.	λ_k mm	λ'_k cm	$T_k \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T' \frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$
0,00020	13,550	24,85	10,571	0,2966	44,51	19,86	9,082	0,2539	44,51	44,51	436,0
—	13,551	24,87	10,569	0,2963	44,4	19,88	9,078	0,2545	44,45	44,4	435,5
0,0019	13,545	26,68	9,945	0,2788	45,16	21,25	8,950	0,25091	44,9	45,0	441,4
—	13,551	25,09	10,729	0,30079	44,4	20 17	9,507	0,26653	44,4	44,4	435,5
0,0056	13,549	25,15	10,227	0,2837	46,0	20,10	8,802	0,24676	45,8	45,9	450,2
—	13,551	24,87	10,569	0,2963	44,4	19,88	9,078	0,2545	44,4	44,4	435,5
0,011	13,541	25,4	9,857	0,2763	45,81	20,69	8,624	0,24177	45,90	45,9	450,2
—	13,551	24,87	10,203	0,28604	44,4	20,19	9,038	0,25338	44,4	44,4	435,5
0,014	13,540	25,62	10,313	0,28913	45,81	20,58	9,096	0,2550	46,1	45,90	450,2
—	13,551	25,09	10,729	0,30079	44,4	20,17	9,507	0,2665	44,4	44,4	435,5

Tabelle X.

Ca Hg.

C	s	t_l sec.	λ_l mm	λ'_l cm	$T_l \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	t_k sec.	λ_k mm	λ'_k cm	$T_k \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T \frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$
0,00020	13,551	27,07	9,367	0,2626	44,6	21,79	8,325	0,2334	44,6	44,6	436,5
—	13,551	26,04	9,687	0,2716	44,4	21,07	8,658	0,2427	44,4	44,4	435,5
0,0010	13,550	26,95	9,192	0,2577	46,8	21,52	8,216	0,2303	46,61	46,7	458,0
-	13,551	26,04	9,687	0,2716	44,4	21,07	8,658	0,2427	44,4	44,4	435,5
0,00154	13,549	24,65	10,229	0,2868	47,9	19,72	8,743	0,2451	48,21	48,0	471,8
·	13,551	24,87	10,569	0,2963	44,4	19,88	9,078	0,2545	44,4	44,4	435,5
0,00274	13,534	25,24	9,894	0,2774	48,6	20,25	8,497	0,2382	48,0	48,3	473,7
—	13,551	24,87	10,569	0,2963	44,4	19,88	9,078	0,2545	44,4	44,4	435,5
0.00851	13,544	24,75	9,992	0,2801	49,6	19,61	8,634	0,2421	49,6	49,6	490,4
—	13,551	24.87	10,569	0,2963	44,4	19,88	9,078	0,2545	44,4	44,4	435,5

Tabelle XI.

SrHg.

C	s	t_l sec.	λ_l mm	λ'_l cm	$T_l \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	t_k sec.	λ_k mm	λ'_k cm	$T_k \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T' \frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$
0,00027	13,551	26,58	9,435	0,2645	45,9	21,15	8,417	0,2360	46,3	46,10	452,2
—	13,551	26,40	9,687	0,2716	44,4	21,00	8,658	0,2427	44,4	44,4	435,5
0,00162	13,549	26,77	9,214	0,2583	48,6	21,18	8,225	0,2306	48,0	48,3	470,8
—	13,551	26,40	9,687	0,27158	44,4	21,07	8,658	0,2427	44,4	44,4	435,5
0,00372	13,549	26,78	9,002	0,2524	49,2	21,87	7,838	0,23034	48,9	49,1	481,6
—	13,551	26,40	9,687	0,27158	44,4	21,07	8,658	0,2427	44,4	44,4	435,5
0,0153	13,548	26,56	8,919	0,25005	50,8	21,01	7,997	0,2242	51,2	51,0	500,2
—	13,551	26,10	9,687	0,27158	44,4	21,07	8,658	0,2472	44,4	44,4	435,5

Tabelle XII.

Ba Hg.

C	s	t_l sec.	λ_l mm	λ'_l cm	$T_l \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	t_k sec.	λ_k mm	λ'_k cm	$T_k \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T \frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$
0,00045	13,551	27,01	9,134	0,25607	47,1	21,79	8,071	0,2263	46,9	47,0	461,0
—	13,551	26,04	9,687	0,27158	44,4	21,07	8,658	0,2427	44,4	44,4	435,5
0,0022	13,546	26,45	9,106	0,25529	49,4	21,12	8,143	0,22828	49,1	49,3	483,5
—	13,551	26,40	9,687	0,27158	44,4	21,07	8,658	0,24274	44,4	44,4	435,5
0,0074	13,540	26,85	8,852	0,24817	50,40	21,78	7,771	0,2178	50,0	50,2	492,3
—	13,551	26,40	9,687	0,27158	44,4	21,07	8,658	0,2427	44,4	44,4	435,5
0,0085	13,540	26,09	9,179	0,25731	50,0	20,75	8,179	0,2293	50,5	50,30	493,4
—	13,551	26,40	9,687	0,27158	44,4	21,07	8,658	0,2427	44,4	44,4	435,5

Tabelle XIII.

Na Hg.

G	s	t_l sec.	λ_l mm	λ'_l cm	$T_l \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	t_k sec.	λ_k mm	λ'_k cm	$T_k \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T \frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$
0,000151	13,551	24,9	10,525	0,2951	44,6	19,94	9,055	0,25386	44,3	44,4	435,5
—	13,551	24,87	10,569	0,2963	44,4	19,88	9,078	0,2545	44,4	44,4	435,5
0,00067	13,550	24,9	10,694	0,29986	43,3	19,90	9,211	0,25823	43,2	43,3	424,2
-	13,551	24,87	10,569	0,2963	44,4	19,88	9,078	0,2545	44,4	44,4	435,5
0,00222	13,547	25,0	10,728	0,30076	42,7	20,0	9,229	0,25878	42,6	42,7	418,8
—	13,551	24,87	10,569	0,2963	44,4	19,88	9,078	0,2545	44,4	44,4	435,5
0,049	13,468	25,07	10,767	0,3016	39,8	20,27	9,463	0,2653	40,4	40,10	393,3
—	13,551	25,02	10,203	0,28604	44,4	20,19	9,038	0,25338	44,4	44,4	435,5
0,067	13,435	25,08	10,781	0,3022	39,6	20,33	9,451	0,26496	40,10	39,9	391,3
-	13,551	25,02	10,203	0,28604	44,4	20,19	9,038	0,25338	44,4	44,4	435,5
0,124	13,337	25,08	10,838	0,30384	39,3	20,31	9,501	0,26635	39,4	39,4	386,4
—	13,551	25,02	10,203	0,28604	44,4	20,19	9,038	0,25338	44,4	44,4	435,5

Tabelle XIV.

KHg.

C	s	t_l sec.	λ_l mm	λ'_l cm	$T_l \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	t_k sec.	λ_k mm	λ'_k cm	$T_k \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T' \frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$
0,00071	13,550	24,90	10,524	0,29504	44,6	19,92	9,056	0,2539	44,4	44,5	436,0
—	13,551	24,87	10,569	0,29630	44.4	19,88	9,078	0,2545	44,4	44,4	435,5
0,00184	13,547	25,17	11,118	0,31169	41,3	20,21	9,885	0,27713	41,2	41,3	405,1
—	13,551	25,09	10,729	0,30079	44,4	20.17	9,507	0,26653	44,4	44.4	435,5
0,0068	13,537	23,30	10,940	0,3067	40,3	18,89	9,026	0,25305	39,7	40,0	392,3
—	13,551	23,64	10.217	0,2864	44,4	18,70	9,715	0,26236	44,4	44,4	435,5
0,0135	13,523	24,63	11,313	0,31716	39,8	19,64	9,830	0,2756	39,4	39,6	388,4
—	13,551	24,87	10,569	0,29630	44,4	19,88	9,078	0,2545	44,4	44,4	435,5
0,0150	13,520	25,16	11,438	0,32066	39,2	20,20	10,229	0,28677	38,7	39,0	382,5
—	13,551	25,09	10,729	0,30079	44,4	20,17	9,507	0,26653	44,4	44,4	435,5

Tabelle XV.

Rb Hg.

C	s	t_l sec.	λ_l mm	λ'_l cm	$T_l \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	t_k sec.	λ_k mm	λ'_k cm	$T_k \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T' \frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$
0,00157	13,549	25,07	10,493	0,29417	44,3	20,13	8,970	0,25147	44,3	44,3	434,5
—	13,551	24,87	10,569	0,2963	44,4	19,88	9,078	0,2545	44,4	44,4	435,5
0,00200	13,549	24,89	10,567	0,29624	44,3	19,89	9,069	0,2543	44,4	44,4	435,5
—	13,551	24,87	10,569	0,2963	44,4	19,88	9,078	0,2545	44,4	44,4	435,5
0,00313	13,548	24,95	10,568	0,29627	44,12	19,92	9,078	0,2545	44,2	44,1	432,5
—	13,551	24,87	10,569	0,2963	44,4	19,88	9,078	0,2545	44,4	44,4	435,5
0,00778	13,543	24,70	11,639	0,3263	37,7	19,63	10,120	0,28371	37,5	37,6	368,8
—	13,551	24,87	10,569	0,2963	44,4	19,88	9,078	0,2545	44,4	44,4	435,5
0,0466	13,500	24,62	12,226	0,3425	34,48	19,61	10,728	0,30076	33,8	34,1	334,5
—	13,551	24,87	10,569	0,2963	44,4	19,88	9,078	0,2545	44,4	44,4	435,5

Tabelle XVI. *Cs Hg.*

C	s	t_l sec.	λ_l mm	λ'_l cm	$T_l \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	t_k sec.	λ_k mm	λ'_k cm	$T_k \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T \frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$	$T' \frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$
0,00083	13,550	25,37	10,720	0,3007	43,5	20,38	9,498	0,26628	43,6	43,6	427,6
—	13,551	25,09	10,729	0,30079	44,4	20,17	9,507	0,26653	44,4	44,4	435,5
0,00097	13,550	26,55	9,815	0,2752	42,8	21,22	8,792	0,24648	42,6	42,7	418,8
—	13,551	26,04	9,687	0,21758	44,4	21,07	8,658	0,24272	44,4	44,4	435,5
0,0016	13,549	25,27	11,154	0,3127	40,8	20,41	9,761	0,27365	41,4	41,1	403,1
—	15,551	25,09	10,729	0,30079	44,4	20,17	9,507	0,26653	44,4	44,4	435,5
0,0028	13,548	25,11	11,537	0,32345	38,8	20,32	10,055	0,28195	39,5	39,10	383,5
—	13,551	25,09	10,729	0,30079	44,4	20,17	9,507	0,26653	44,4	44,4	435,5
0,0131	13,540	24,92	12,525	0,35066	33,8	19,97	11,030	0,30923	34,6	34,2	335,4
—	13,551	25,09	10,729	0,30079	44,4	20,17	9,507	0,26653	44,4	44,4	435,5

Graphisch dargestellt werden die Resultate durch die Kurven auf Tafel II, III, IV und V.

Aus der Betrachtung der Kurven (Tafel II, III und IV), welche die Oberflächenspannungen der Amalgame als Funktionen der Konzentrationen darstellen, ist ersichtlich, daß sich die untersuchten Metalle nach der Art und der Größe der durch den Zusatz eines Metalls zu Quecksilber hervorgerufenen Veränderung der Oberflächenspannung des letzteren in drei Gruppen teilen lassen:

Gruppe I: Die Schwermetalle *Zn, Tl, Cd, Sn, Pb, Au.*
Gruppe II: *Li* und die Erdalkalimetalle *Ca, Ba, Sr.*
Gruppe III: Die Alkalimetalle *Na, K, Rb, Cs.*

Der Zusatz eines Metalls der Gruppe I vermag selbst in den höchsten untersuchten Konzentrationen nur eine geringe Veränderung in der Oberflächenspannung des Quecksilbers hervorzurufen. So vermehrt z. B. der Zusatz von *Zn* bis zu 1,750 % die Oberflächenspannung des Quecksilbers um 0,5 $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$, und der Zusatz von *Cd* bis zu 2,376 % um 1,2 $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$. Der Zusatz eines der Metalle *Zn, Cd, Tl* ruft eine Vermehrung, der Zusatz eines der Metalle *Sn, Pb, Au* ruft eine Verminderung der Oberflächenspannung des Quecksilbers hervor.

Sämtliche Metalle der II. Gruppe bewirken eine Vergrößerung der Oberflächenspannung des Quecksilbers. Dieser Einfluß macht sich schon bei den geringsten Konzentrationen geltend, und zwar verursachen die Metalle dieser Gruppe die größte Veränderung bei Konzentrationen, die unterhalb 0,006 % liegen. Ein weiterer Zusatz von Metall ruft keine beträchtliche Veränderung mehr hervor.

Sämtliche Metalle der Gruppe III rufen eine erhebliche Verminderung der Oberflächenspannung des Quecksilbers hervor. Die Kurven (Tafel IV), welche die Oberflächenspannung der Amalgame der Metalle *Na, K, Rb*

als Funktion der Konzentration des betreffenden in Quecksilber gelösten Metalls darstellen, zerfallen in drei Teile. Der erste Teil der Kurve verläuft, von 44,4 $\frac{mgr}{mm}$, dem Wert für die Oberflächenspannung des Quecksilbers, ausgehend, sehr nahe parallel der Abszissenachse und ist um so länger, je höher das Atomgewicht des gelösten Metalls. Bei *Na Hg* geht dieser Teil bis zu einer Konzentration von 0,00015 %, bei *K Hg* bis zu einer solchen von 0,00071 % und bei *Rb Hg* schließlich bis zu einer Konzentration von 0,00313 %, so daß also die ersten Spuren dieser Metalle keinerlei Wirkung auf die Oberflächenspannung des Quecksilbers ausüben. Von den angegebenen Konzentrationen ab fällt die Kurve in ihrem zweiten Teil steil zur Abszissenachse ab, bei *Na Hg* bis zu einer Konzentration von 0,00222 %, bei *K Hg* bis zu 0,00680 %, bei *Rb Hg* bis zu einer Konzentration, die zwischen 0,00778 % und 0,0466 % liegt. In diesem Konzentrationsintervall bewirkt der Zusatz des Metalls die größte Veränderung. Der Abfall dieses Teils der Kurve ist um so steiler, je geringer das Atomgewicht des gelösten Metalls. Der dritte Teil der Kurve verläuft gegen die Abszissenachse schwach geneigt.

Dasselbe Verhalten, welches das *Na Hg* und *K Hg* im Vakuum zeigten, wurde von *G. Meyer*[1] für die Oberflächenspannung dieser Amalgame in wässerigen Lösungen von Elektrolyten nachgewiesen.

Das *Cs* macht von diesem die Alkalimetalle charakterisierenden Verhalten insofern eine Ausnahme, als beim Zusatz von *Cs* zu Quecksilber die plötzliche Abnahme der Oberflächenspannung nicht bei einer Konzentration stattfindet, die, wie nach dem Atomgewicht des *Cs* zu erwarten wäre, größer ist als die entsprechende Konzentration des *Rb Hg*.

[1] Zeitschrift für physikalische Chemie (1909) S. 70.

Dieses abweichende Verhalten des *Cs* ist möglicherweise durch einen geringen Kaliumgehalt bedingt, der durch eine spektralanalytischen Untersuchung nachweisbar war.

Der Verlauf des zweiten und dritten Teils, der die Oberflächenspannung des *Cs Hg* darstellenden Kurve ist derselbe, wie der die Oberflächenspannung der Amalgame der übrigen Alkalimetalle wiedergebenden Kurven, und zwar wird beim Zusatz von *Cs* die stärkste Veränderung hervorgerufen bei Konzentrationen, die unterhalb 0,0131 % liegen.

Es liegt nahe, zu vermuten, daß die Oberflächenspannung des Metalls, dessen Zusatz zu *Hg* eine Vergrößerung der Oberflächenspannung des letzteren hervorruft, größer und die Oberflächenspannung des Metalls, das eine Verminderung bewirkt, kleiner ist als die Oberflächenspannung des Quecksilbers.

Tabelle XVII (siehe S. 36) gibt uns einige Werte für die Oberflächenspannung von Metallen wieder[1].

Dabei bedeuten:

A = Atmosphäre, in der die Bestimmung der Oberflächenspannung erfolgte;

t = Temperatur, bei der untersucht wurde;

T = Oberflächenspannung in $\frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$;

B = Beobachter.

Aus diesen bis jetzt vorliegenden Werten für die Oberflächenspannungen von Metallen, welche meistens gegen CO_2 bestimmt wurden, und bei Temperaturen, welche die Zimmertemparatur erheblich übertreffen, lassen demnach bei Beachtung der Tatsache, daß alle Oberflächenspannungen mit der Temperatur abnehmen, keine Beziehungen zu den Veränderungen erkennen, welche der Zusatz dieser Metalle in der Oberflächen-

[1] *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen (1905) S. 111 f.

Tabelle XVII.

Metall	A	t^0	$T\frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$	B
Pb	CO_2	330	448	Quincke
	CO_2	325	509,5	Siedentopf
Cd	CO_2	geschmolzen	693,5	Quincke
	CO_2		832,4	Siedentopf
Au	Luft	1070	612,2	Heydweiller
K	CO_2	58	363,9	Quincke
Na	CO_2	90	519,7	„
Zn	Luft	360	812,2	„
Sn	Luft	230	587,1	„
	CO_2	226	612,4	Siedentopf
	Luft	240	352	Grunmach
Hg	*Hg* Dampf	18	435,6	Stöckle

spannung des Quecksilbers gegen Quecksilberdampf im Vakuum hervorruft.

Die Unmöglichkeit einer Bestätigung unserer Vermutung erhellt aus den folgenden Beispielen.

So fand z. B. Quincke für die Oberflächenspannung des *Na* in CO_2 519,7 $\frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$, für die Oberflächenspannung des *K* in CO_2 363,9 $\frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$. Die Oberflächenspannung des *Na* ist also größer, die des *K* kleiner als die Oberflächenspannung des Quecksilbers, während die Oberflächenspannung sowohl des *Na Hg* als auch des *K Hg* kleiner ist als Obflächenspannung des Quecksilbers.

Für die Oberflächenspannung des *Sn* in Luft fand Quincke 587,1 $\frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$, Grunmach dagegen 352 $\frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$, während Siedentopf die Oberflächenspannung des *Sn* in CO_2 zu 612,4 $\frac{\text{Dynen}}{\text{cm}}$ berechnete.

Aus den Kurven auf Tafel II, III und IV ist ersichtlich, daß die Oberflächenspannung eines Amalgams einem Endwert zustrebt, und für diese Endwerte wurden

aus diesen Kurven näherungsweise folgende Oberflächenspannungen abgelesen, welche den angeschriebenen Konzentrationen zukommen.

Li Hg	45,8	$\frac{mgr}{mm}$	Konzentration des Amalgams: 0,0054 %.
Ca Hg	48,9	„	
Sr Hg	49,4	„	
Ba Hg	49,8	„	
Au Hg	43,3	$\frac{mgr}{mm}$	Konzentration des Amalgams: 0,100 %.
Tl Hg	46,0	„	
Sn Hg	43,4	$\frac{mgr}{mm}$	Konzentration des Amalgams: 0,600 %.
Pb Hg	42,8	„	
Cd Hg	45,5	$\frac{mgr}{mm}$	Konzentration des Amalgams: 1,175 %.
Zn Hg	44,9	„	
Na Hg	42,0	$\frac{mgr}{mm}$	Konzentration des Amalgams: 0,013 %.
K Hg	39,4	„	
Rb Hg	37,1	„	
Cs Hg	34,2	„	

Die so geschätzten Endwerte der Veränderung der Oberflächenspannung des Quecksilbers wurden auf Tafel 5 als Ordinaten, die Atomgewichte der betreffenden in Quecksilber gelösten Metalle als Abszissen angetragen. Wir erhielten dadurch eine Kurve, aus der zu ersehen ist, daß sich die durch den Zusatz von Metallen zu Quecksilber hervorgerufene Veränderung der Oberflächenspannung des Quecksilbers als eine periodische Funktion der Atomgewichte der gelösten Metalle darstellen läßt, und zwar rufen die Metalle, die im periodischen System zu derselben Gruppe gehören, mit Ausnahme des *Li*, das in unserem Fall zu den Erdalkalien zu zählen ist, Veränderungen im

gleichen Sinn hervor, d. h. sämtliche Glieder derselben bewirken eine Vergrößerung, oder sämtliche Glieder der Gruppe bewirken eine Verminderung der Oberflächenspannung des Quecksilbers.

Tabelle XVIII gibt die Werte für die Schmelzpunkte der untersuchten Metalle wieder, daneben die näherungsweise bestimmten Endwerte der Oberflächenspannungen der entsprechenden Amalgame.

Tabelle XVIII.

Metall	Schmelzpunkt	Oberflächenspannung
Cs	27	34,2 $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$
Rb	38,5	37,1 „
K	58	39,4 „
Na	97	42,0 „
Au	1075	43,3 „
Li	180	45,8 „
Tl	290	46,0 „
Ca	780	48,9 „
Sr	Hellrotglut	49,4 „
Ba	850	49,8 „
Pb	322	42,8 „
Sn	232	43,4 „
Zn	420	44,9 „
Cd	320	45,5 „

In der Gruppe der Alkalien, einschließlich des Goldes, und in der Gruppe der Erdalkalien, zu den das *Li* und *Tl* zu zählen sind, besteht zwischen der Reihenfolge der durch diese Metalle bewirkten Veränderung insofern eine Beziehung, als die Oberflächenspannung des Amalgams um so größer ist, je höher der Schmelzpunkt des betreffenden im Quecksilber gelösten Metalls. Für *Zn* und *Cd,* sowie für *Sn* und *Pb* ist dieser Zusammenhang zwischen Schmelzpunkten und der Oberflächenspannung nicht festzustellen.

§ 11.

Zusammenfassung der Resultate.

Untersucht wurde der Einfluß, welchen der Zusatz eines der Metalle *Zn, Cd, Tl, Au, Sn, Pb, Ca, Ba, Sr, Na, K, Rb, Cs* auf die Oberflächenspannung des Quecksilbers ausübt.

I. Die Metalle *Zn, Cd, Tl, Au, Sn, Pb* bewirken selbst in den höchsten untersuchten Konzentrationen nur eine geringe Veränderung der Oberflächenspannung des Quecksilbers.

Zn, Cd, Tl vergrößern die Oberflächenspannung des Quecksilbers, *Au, Sn, Pb* vermindern diesen Wert.

II. Die Metalle *Na, K, Rb, Cs, Li, Ca, Sr, Ba* rufen schon bei geringen Konzentrationen eine starke Veränderung der Oberflächenspannung des Quecksilbers hervor.

Li und die Erdalkalien *Ca, Sr, Ba* vergrößern, *Na, K, Rb, Cs* vermindern die Oberflächenspannung des Quecksilbers. Die ersten Spuren der Alkalimetalle haben keine Wirkung, die stärkste Veränderung findet in einem für jedes Alkalimetall charakteristischen geringen Konzentrationsinterwall statt.

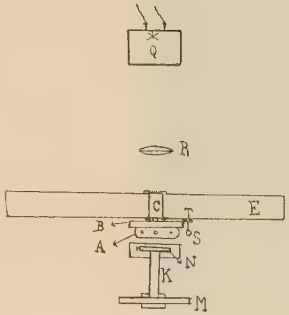
III. Die durch den Zusatz eines Metalls hervorgerufene Veränderung der Oberflächenspannung des Quecksilbers ist eine periodische Funktion des Atomgewichtes des gelösten Metalls.

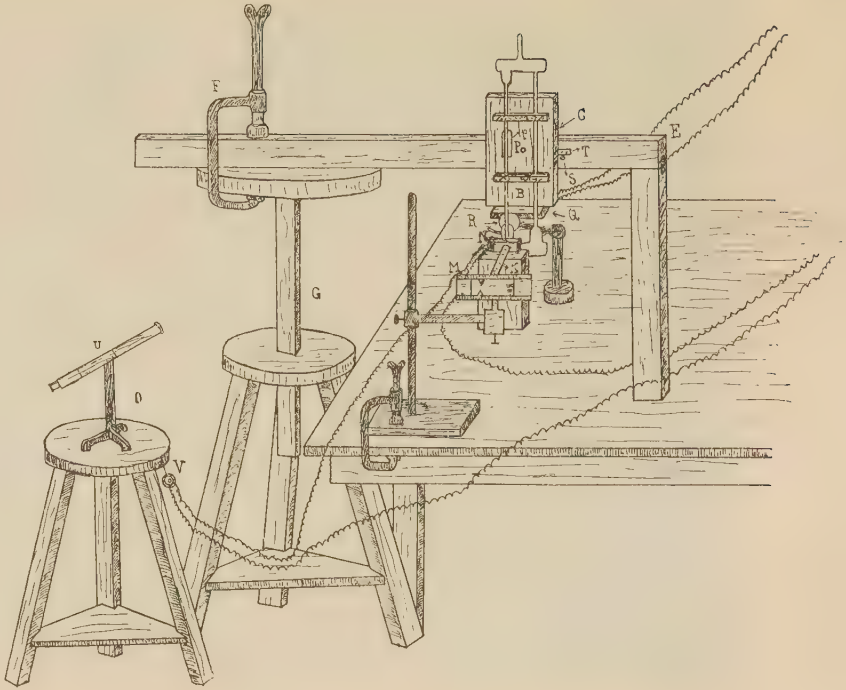
IV. Metalle, die im periodischen System zur selben Gruppe gehören, rufen eine Veränderung im gleichen Sinn hervor.

V. In der Gruppe der Alkalien, einschließlich des Goldes, und in der Gruppe der Erdalkalien, einschließlich des *Li* und *Tl*, ist die Oberflächenspannung des Amalgams um so größer, je höher der Schmelzpunkt des gelösten Metalls.

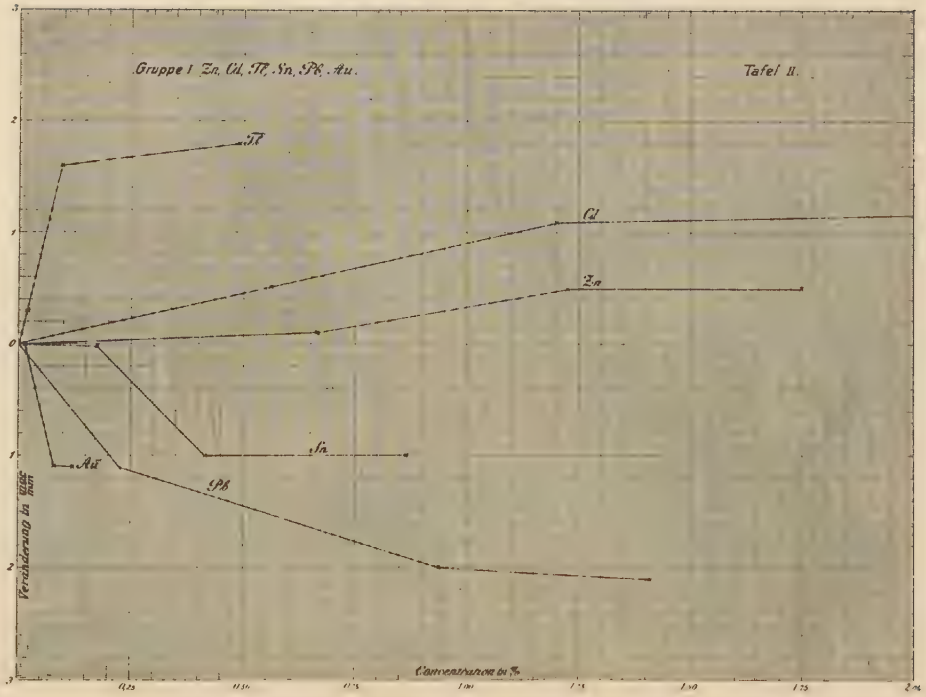
Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Meyer, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die Anregung zu vorliegender Arbeit, sowie für das rege und fördernde Interesse, welches er stets derselben entgegengebracht hat.

Tafel I.



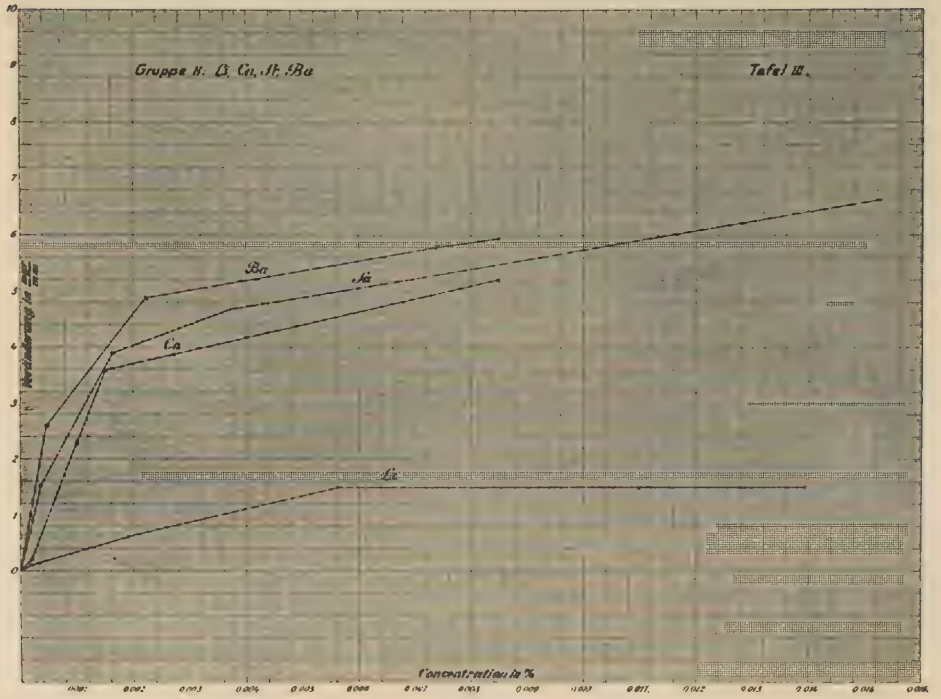


Tafel II.

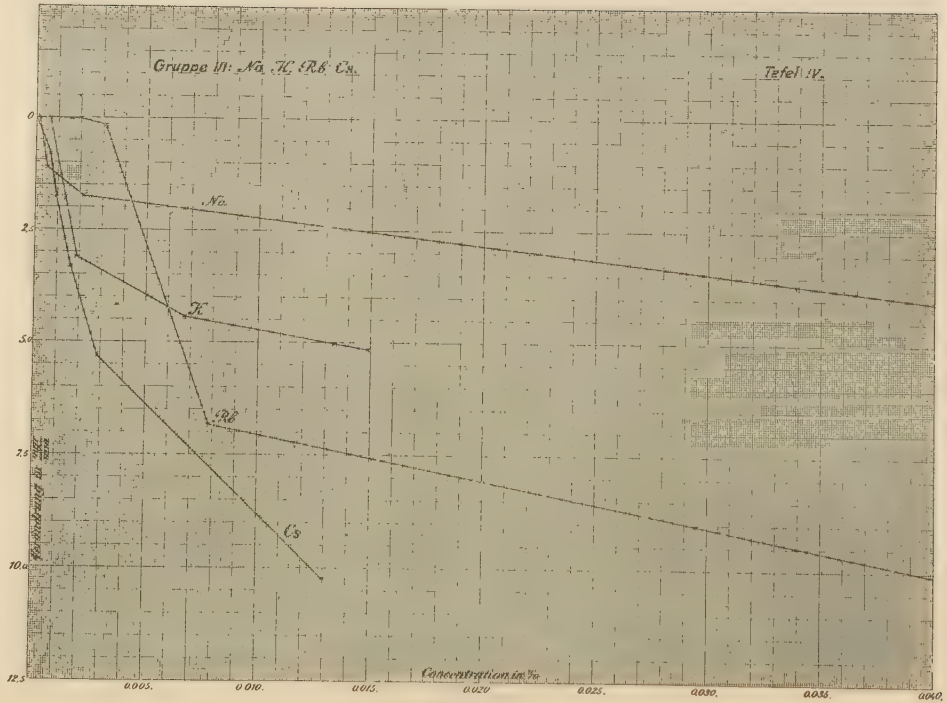


Gruppe I Zn, Cd, Tl, Sn, Pb, Au.
Tafel II.
Tl
Cd
Zn
Sn
Au
Pb
Veränderung in mm/min
Concentration in %

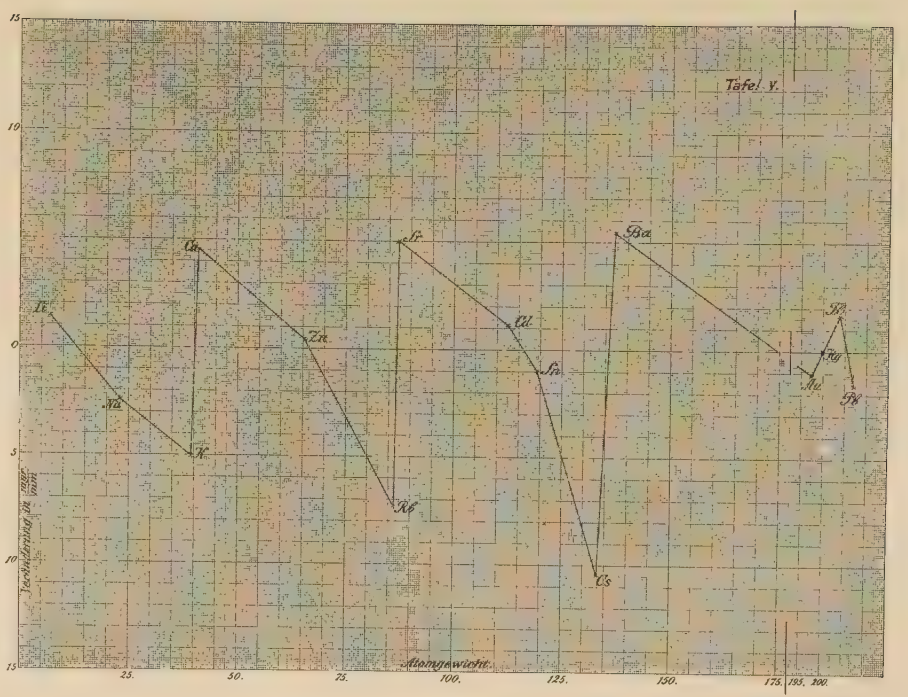
Tafel III.



Tafel IV.


Gruppe III: Na. K. Rb. Cs.
Tafel IV.
0
2.5
5.0
7.5
10.0
12.5
Na.
K.
Rb.
Cs.
Concentration in %
0.005.
0.010.
0.015.
0.020
0.025.
0.030.
0.035.
0.040.

Tafel V.



Tafel V.
Veränderung in mgr/min
Atomgewicht.
15
10
0
5
10
15
25.
50.
75.
100.
125.
150.
175.
195.
200.
Li
Na
K
Cu
Zn
Rb
Sr
Cd
Sn
Cs
Ba
Au
Pb